

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : G01N 27/12	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/23288 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. Oktober 1994 (13.10.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE94/00360 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. März 1994 (30.03.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 10 914.4 2. April 1993 (02.04.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FLEISCHER, Maximilian [DE/DE]; Schloßangerweg 12, D-85635 Höhenkirchen (DE). MEIXNER, Hans [DE/DE]; Max-Planck-Strasse 5, D-85540 Haar (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>

(54) Title: METHANE SENSOR

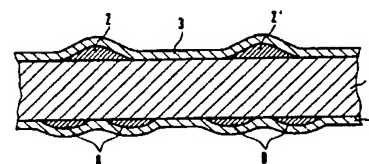
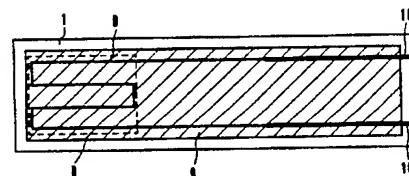
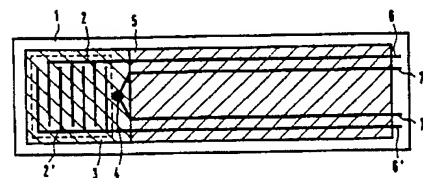
(54) Bezeichnung: METHANSENSOR

(57) Abstract

For the continuous monitoring of the concentration of methane in the air, gas sensors using semiconducting metal oxides and heat-of-reaction sensors are usually used. Because of the observed cross-sensitivity to other reducing gases, the selectivity of this type of sensor for methane is not particularly high. The aim of the invention is to widen the range of applications of prior art metal-oxide gas sensors. This aim is achieved by virtue of the fact that, at temperatures within the range 700 to 850 °C, oxygen-sensitive, semiconducting metal oxides such as Ga₂O₃ are extremely sensitive to methane, and no significant cross-sensitivity is observed to other reducing gases such as hydrogen or carbon monoxide. In addition, a high water-vapour concentration in the air has no effect on the conductivity of these metal oxides. Within the stated temperature range, Ga₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, CeO₃, SrTiO₃, Nb₂O₃ or HfO₂ sensors can thus be used as highly selective methane detectors. The invention is applicable to the detection of methane in the air.

(57) Zusammenfassung

Für die kontinuierliche Überwachung der Konzentration von Methan in Luft werden vorwiegend Gassensoren auf der Basis halbleitender Metalloxide und Reaktionswärme- oder Wärmetönungssensoren eingesetzt. Aufgrund der beobachteten Querempfindlichkeit auf andere reduzierende Gase ist die Selektivität dieser Sensortypen für Methan allerdings nicht sonderlich ausgeprägt. Die Erfindung soll die Einsatzmöglichkeiten bekannter Metalloxid-Gassensoren erweitern. Bei Temperaturen im Bereich von 700 bis 850 °C reagieren sauerstoffsensitive, halbleitende Metalloxide wie Ga₂O₃ äußerst empfindlich auf Methan, wobei man keine wesentliche Querempfindlichkeit auf andere reduzierende Gase wie Wasserstoff oder Kohlenmonoxid beobachtet. Auch ein hoher Anteil von Wasserdampf in Luft hat keinen Einfluß auf die Leitfähigkeit dieser Metalloxide. Im angegebenen Temperaturbereich lassen sich Sensoren auf der Basis von Ga₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, CeO₃, SrTiO₃, Nb₂O₃ oder HfO₂ daher als hochselektive Methandetektoren verwenden. Detektion von Methan in Luft.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Methansensor

5

10

Für die kontinuierliche Überwachung der Konzentration von Methan in Luft werden vorwiegend Gassensoren auf der Basis halbleitender Metalloxide (siehe beispielsweise die GB-A-12 80 809) und die als Pellistoren bezeichneten Reaktionswärme- oder Wärmestromsensoren eingesetzt (E. Jones in "Solid State Gas Sensors"; Eds. P.T. Moseley and B.C. Tofield, Adam Holger/IOP Publ. Comp. 1987, pp. 17-31).

15

20

Halbleiter-Gassensoren besitzen üblicherweise einen keramischen Grundkörper, auf dessen Oberfläche zwei Elektroden und das die Elektroden leitend verbindende Metalloxid angeordnet sind. Ein auf der Rückseite des Grundkörpers vorhandenes Widerstandselement erlaubt die Aufheizung des Sensors auf eine Temperatur im Bereich von etwa 100 bis 500°C. Strömt ein bestimmtes Gas über das thermisch aktivierte Sensormaterial, so ändert sich dessen Widerstand bzw. Leitwert aufgrund komplizierter Adsorptionsprozesse an der Oberfläche. Die Konzentration des jeweiligen Gases läßt sich daher in einfacher Weise durch eine Widerstands- bzw. Leitwertmessung bestimmen.

25

30

Das am häufigsten verwendete Metalloxid ist das ab einer Temperatur von etwa 350°C halbleitende Zinnoxid. Es läßt sich durch eine geeignete Dotierung für verschiedene Gase sensibilisieren. Für den Nachweis von Methan wird beispielsweise Platin als Dotierstoff verwendet, wobei sich die größte Sensitivität bei einer Sensortemperatur von 500°C einstellt.

Die dem Nachweis von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen dienenden Pellistoren verwenden üblicherweise einen in einer

keramischen Masse eingebetteten Platindraht als Meßelement und Mittel zur Aufheizung des Sensors auf eine im Bereich von etwa 300 bis 500°C liegende Betriebstemperatur. Die Oberfläche der Keramik ist hierbei mit einem Katalysator beschichtet. Enthält die Umgebungsluft ein oxidierbares Gas, verbrennt es katalytisch an der Sensoroberfläche. Infolge der dabei freiwerdenden Verbrennungswärme steigt die Sensortemperatur und damit auch der Widerstand des Platindrahtes entsprechend der Konzentration des oxidierbaren Gases in der Umgebungsluft an.

Die Wirkung des Katalysators auf der Sensoroberfläche kann im Laufe der Zeit abnehmen. Dieser Umstand begrenzt im wesentlichen die Lebensdauer der Pellistoren auf durchschnittlich ein bis zwei Jahre. Beeinträchtigt wird deren Funktionsfähigkeit auch durch die Anwesenheit von Katalysatorgiften in der Umgebungsluft. Zudem bereitet die Auswertung des Ausgangssignals eines Pellistors erhebliche Schwierigkeiten. So wächst das Sensorsignal zunächst mit der Methankonzentration an, um ab einem gewissen Grenzwert trotz höherer Gaskonzentration wieder kleiner zu werden. Man benötigt daher eine zusätzliche Auswertelektronik, um eine eindeutige Interpretation des Meßsignals über den gesamten Konzentrationsbereich von 0 bis 100 Volumenprozent sicherzustellen. Da die in Halbleiter-Gassensoren verwendeten Metalloxidschichten ebenfalls chemischen Veränderungen unterliegen, müssen beide Detektortypen wiederholt nachgereicht werden.

Die EP-A-0 464 243 beschreibt einen Sauerstoffdetektor mit einer katalytisch nicht aktiven Sensorschicht aus Galliumoxid. Die Betriebstemperatur dieses Detektors liegt vorzugsweise im Bereich von 850 bis 1000°C, wo der Sauerstoff im Kristallgitter des Metalloxids im thermodynamischen Gleichgewicht steht mit dem Sauerstoff der Umgebungsatmosphäre. Da die Anzahl der Sauerstoffleerstellen im Kristallgitter und damit auch die Anzahl

der frei beweglichen Elektronen vom jeweiligen Sauerstoffpartialdruck abhängt, hat jede Änderung der Sauerstoffkonzentration eine entsprechende Änderung der Leitfähigkeit des Galliumoxids zur Folge. Bei niedrigeren Temperaturen ($T \leq 700^{\circ}\text{C}$) ist das Sauerstoffleerstellengleichgewicht eingefroren, so daß der Detektor nicht mehr auf Änderungen des Sauerstoffpartialdrucks anspricht.

Wasserstoff und andere reduzierende Gase adsorbieren auf der Oberfläche des Galliumoxids. Erfolgt die Adsorption im Wege einer chemischen Bindung an die Galliumoxid-Oberfläche (Chemisorption), so geben die Adsorbatmoleküle Elektronen an das halbleitende Metalloxid ab, wodurch sich dessen Leitfähigkeit erhöht. Auf diesem Mechanismus beruht die Funktion des aus der EP-A-0 464 244 bekannten Galliumoxid-Sensors für reduzierende Gase. Im Temperaturbereich von etwa 400 bis 650°C reagiert der Sensor sowohl auf Wasserstoff als auch auf Kohlenmonoxid. Außerdem beobachtet man eine starke Querempfindlichkeit auf Wasserdampf, da auch Wassermoleküle geladen adsorbiert werden können.

Die Erfindung soll die Einsatzmöglichkeiten von Gassensoren erweitern, die ein sauerstoffempfindliches, halbleitendes Metalloxid als sensibles Material enthalten. Außerdem soll ein Verfahren zum Betrieb solcher Sensoren angegeben werden.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird vorgeschlagen, den Sensor bei einer Temperatur im Bereich von 700 bis 850°C, insbesondere 775°C zu betreiben. Das halbleitende Metalloxid reagiert dann äußerst empfindlich auf Methan und weist keine wesentliche Querempfindlichkeit hinsichtlich anderer reduzierender Gase und Wasserdampf auf. Den Sensor kann man daher vorteilhafterweise zur kontinuierlichen Überwachung der Methankonzentration im Haushalt (Feststellen von Lecks in einer Erdgasleitung oder ei-

nes Defekts im Gasherd) oder in Bergwerken zur Schlagwetterwarnung beim Auftreten von Grubengas einsetzen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand der Zeichnung erläutert.
5 Hierbei zeigt:

Figur 1 den Aufbau eines bekannten Galliumoxid-Gassensors,

Figur 2 die Temperaturabhängigkeit der Sensitivität des
Galliumoxid-Sensors auf Methan in Luft,

10 Figur 3 die Temperaturabhängigkeit der Sensitivität des
Galliumoxid-Sensors auf reduzierende Gase,

Figur 4 die Kennlinie des Galliumoxid-Sensors in Abhängig-
keit von der Luftfeuchte,

Figur 5 den Einfluß von Störgasen auf die Sensorkennlinie.

15

Wie die Figur 1 zeigt, besitzt der aus der EP-A-0 464 243 bzw.
EP-A-0 464 244 bekannte Gassensor eine aus Beryllium-, Alumi-
nium- oder Magnesiumoxid bestehende Trägerplatte 1, auf deren
Oberfläche zwei eine Interdigitalstruktur bildende Platinelek-
troden 2, 2', eine diese Elektroden bedeckende und etwa 1 bis 2
20 µm dicke Galliumoxid-Schicht 3 sowie ein Thermoelement 4 ange-
ordnet sind (siehe auch die den Detektor im Schnitt zeigende
Figur 1c). Die mit 5 bezeichnete Passivierungsschicht aus Glas,
Metalloxid oder Siliziumoxid schirmt die den Elektroden 2, 2'
25 und dem Thermoelement 4 jeweils zugeordneten Anschlußleitungen
6, 6' bzw. 7, 7' aus Platin vor dem Sauerstoff der Umgebungsat-
mosphäre ab. Als Heizelement findet eine auf der Rückseite der
Trägerplatte 1 angeordnete Widerstandsschleife 8 Verwendung
(siehe Figur 1b). Sie besitzt eine spiralförmige oder mäander-
30 förmige Struktur und ist ebenfalls mit einer Passivierungs-
schicht 9 versehen. Der Anschluß an die externe Heizstromver-
sorgung erfolgt über niederohmige Leiterbahnen 10, 10'.

In dem gezeigten Ausführungsbeispiel sind die Platinelektroden 2, 2' unmittelbar auf der Oberfläche der Trägerplatte 1 angeordnet. Es ist selbstverständlich auch möglich, zwischen der Trägerplatte 1 und den Elektroden 2, 2' eine zusätzliche Isolationsschicht aus Siliziumoxid vorzusehen oder die Elektroden 2, 2' in die Galliumoxidschicht 3 vollständig einzubetten.

Der bekannte Sensor besitzt eine hohe Empfindlichkeit für Methan, wenn man das Galliumoxid mit Hilfe der Widerstandsschleife 8 auf eine Temperatur im Bereich zwischen 700 und 850°C aufheizt. Die Figur 2 zeigt die gemessene Temperaturabhängigkeit der durch den Quotienten

$$\sigma_{\text{Gas}}/\sigma_{\text{Luft}}$$

(σ_{Gas} : Sensorleitfähigkeit an Meßgas; σ_{Luft} : Sensorleitfähigkeit an Luft)

definierten Sensitivität für verschiedene Konzentrationen von Methan in feuchter Luft. Das Maximum der Sensitivität liegt bei etwa 800°C.

Wie aus Figur 3 hervorgeht, zeigt der Sensor bei Temperaturen oberhalb von etwa 750°C keine Querempfindlichkeit hinsichtlich der reduzierenden Gase Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Ammoniak. Dies ist u.a. damit zu erklären, daß die Anzahl der chemisorbierten Moleküle aus energetischen Gründen mit steigender Temperatur abnimmt. Bei Temperaturen über 750 °C kommt die Chemisorption auf Ga_2O_3 offensichtlich zum Erliegen, was eine auf diesem Prozeß basierende Änderung des Leitwertes verhindert. Im Unterschied zu Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder Ammoniak kann Methan mit seiner stabilen Tetraeder-Konfiguration nicht auf der Oberfläche des halbleitenden Metalloxids chemisorbiert werden. Es reagiert bei ausreichend hohen Tempe-

raturen allerdings mit dem Sauerstoff des Metalloxids (Oxidation des Methans), so daß an der Oberfläche Sauerstoffleerstellen entstehen. Diese geben frei bewegliche Elektronen an das Kristallgitter ab, wodurch sich die Leitfähigkeit des Metalloxids erhöht.

Im Temperaturbereich von 750 bis 800°C besitzt der Galliumoxid-Detektor eine Querempfindlichkeit auf den Sauerstoff der Umgebungsluft. Dies wirkt sich für den Nachweis von Methan in Luft jedoch nicht störend aus, da der Sauerstoffpartialdruck konstant bei 0,2 Bar liegt. Aber selbst wenn sich der Sauerstoffpartialdruck in geringem Maße ändern sollte, ist die daraus resultierende Sensorreaktion sehr klein im Vergleich zur Reaktion auf Methan. So hat beispielsweise eine 10% -ige Änderung des Sauerstoffpartialdrucks eine Leitwertänderung um den Faktor 1,8 zur Folge. Eine Änderung der Methankonzentration um 0,5 % bewirkt demgegenüber eine Leitwertsänderung um annähernd den Faktor 50.

Die Figur 4 zeigt den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Sensorkennlinie. Aufgetragen ist der Widerstand des Sensors in Abhängigkeit vom Partialdruck des Methans bei einer Temperatur von $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Man erkennt deutlich, daß sich die Kennlinie des Methandetektors bei einer Verdopplung des Wasseranteils von 7,85 mbar Partialdruck (normale Feuchte) auf 15,7 mbar Partialdruck (doppelte Feuchte) kaum verändert (vgl. auch die in Figur 3 durch Quadrate gekennzeichneten Meßwerte).

Auch das Kohlendioxid, welches durchaus in höheren Konzentrationen in der Atmosphäre vorkommen kann, beeinflusst die Kennlinie des Methansensors nicht (siehe Figur 5). Lediglich bei sehr geringen Methankonzentrationen beobachtet man eine Querempfindlichkeit auf Wasserstoff.

Der beschriebene Methansensor genügt den strengen Anforderungen hinsichtlich der Eindeutigkeit des Meßsignals auch bei höheren Methankonzentrationen. Außerdem reagiert er nicht auf andere reduzierende Gase und die Luftfeuchte. Der Detektor ist deshalb insbesondere im Haushalt und im Bergbau zur kontinuierlichen Überwachung der Methankonzentration in Luft einsetzbar, wobei man mit einem einzigen Sensorelement auskommt und nicht mehrere verschiedene Meßmethoden anwenden muß. Da bei der Herstellung des Sensors die Verfahren der Dünnschichttechnologie zur Anwendung kommen, läßt er sich kostengünstig und gut reproduzierbar in größeren Stückzahlen fertigen.

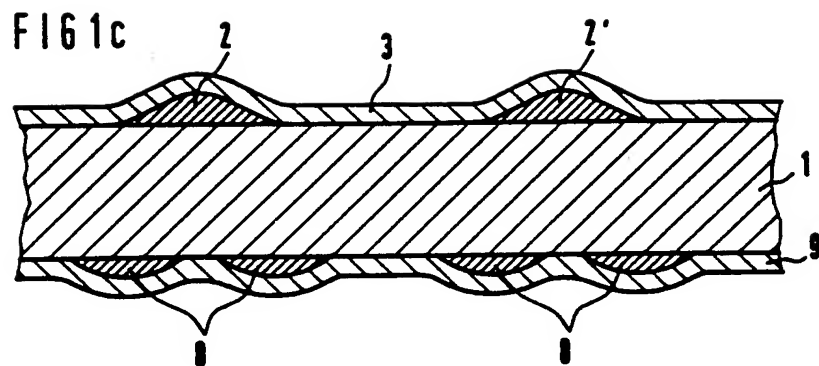
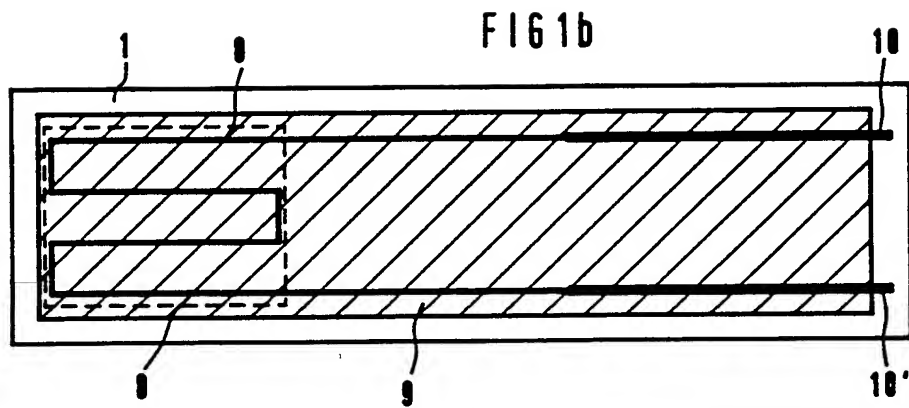
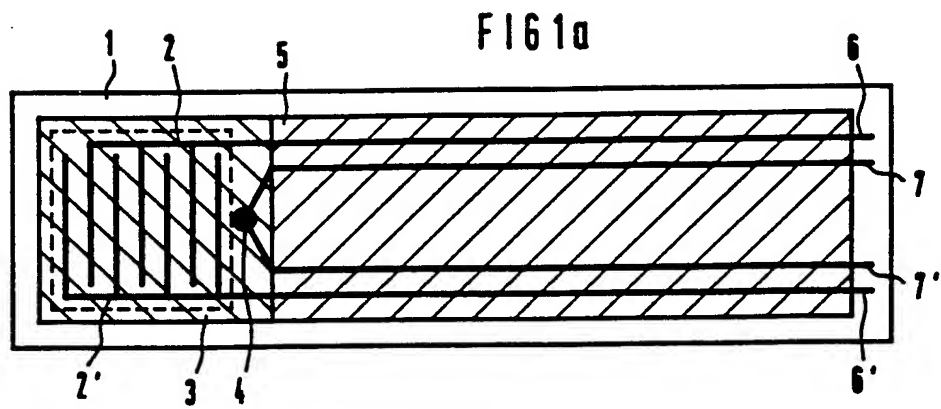
Die Erfindung beschränkt sich selbstverständlich nicht auf das beschriebene Ausführungsbeispiel. So ist es ohne weiteres möglich, auch den aus der GB-A-1 529 461 bekannten Gassensor auf die angegebene Betriebstemperatur aufzuheizen und als Methandetektor zu verwenden.

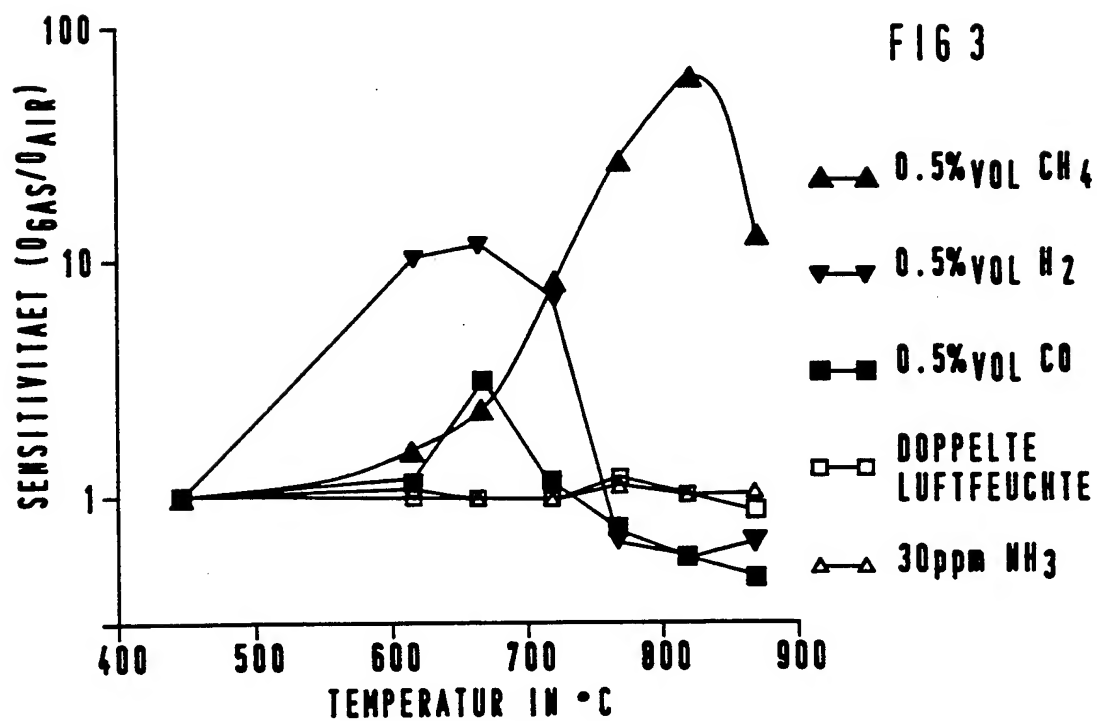
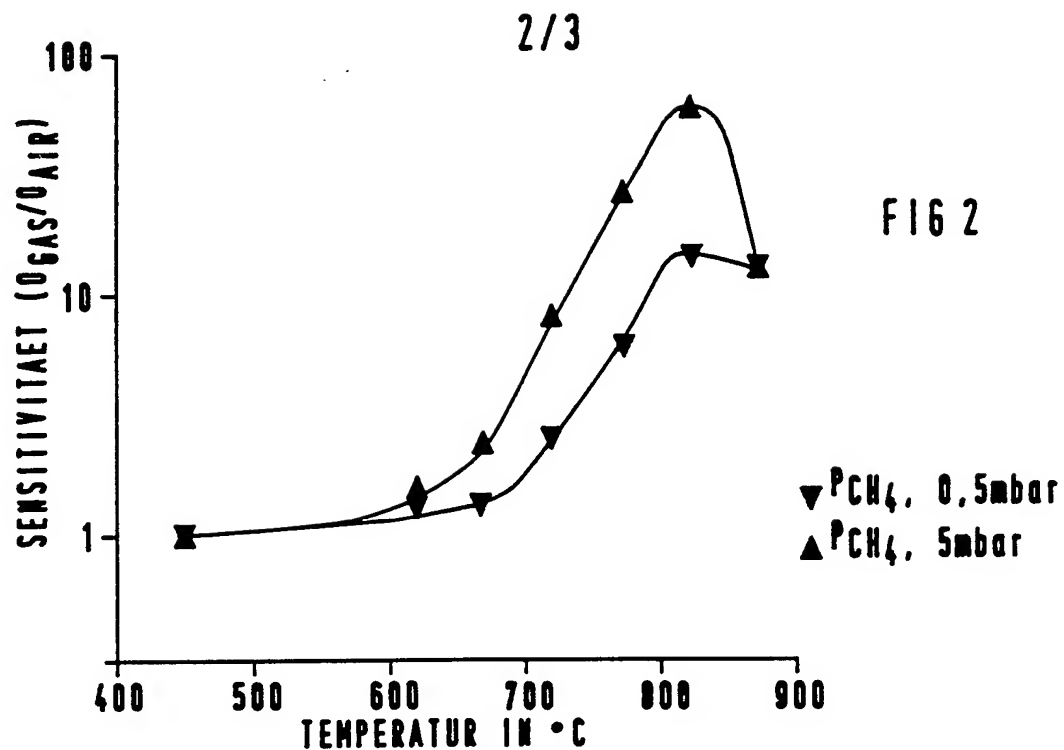
Im Temperaturbereich von 700 - 850 °C lassen sich insbesondere auch solche Sensoren als Methandektoren einsetzen, die an Stelle von Ga_2O_3 beispielsweise TiO_2 , Fe_2O_3 , CeO_3 , SrTiO_3 , Nb_2O_3 oder HfO_2 verwenden. Bei diesen Materialien handelt es sich jeweils um sauerstoffsensitive, halbleitende Metalloxide, die im genannten Temperaturbereich thermisch stabil sind.

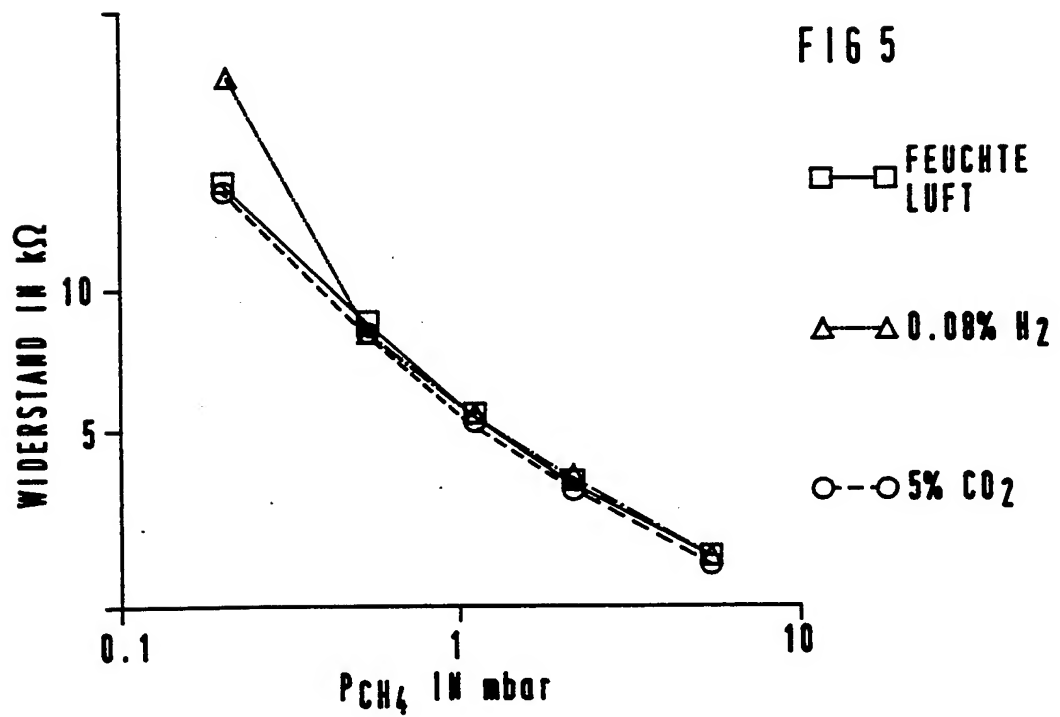
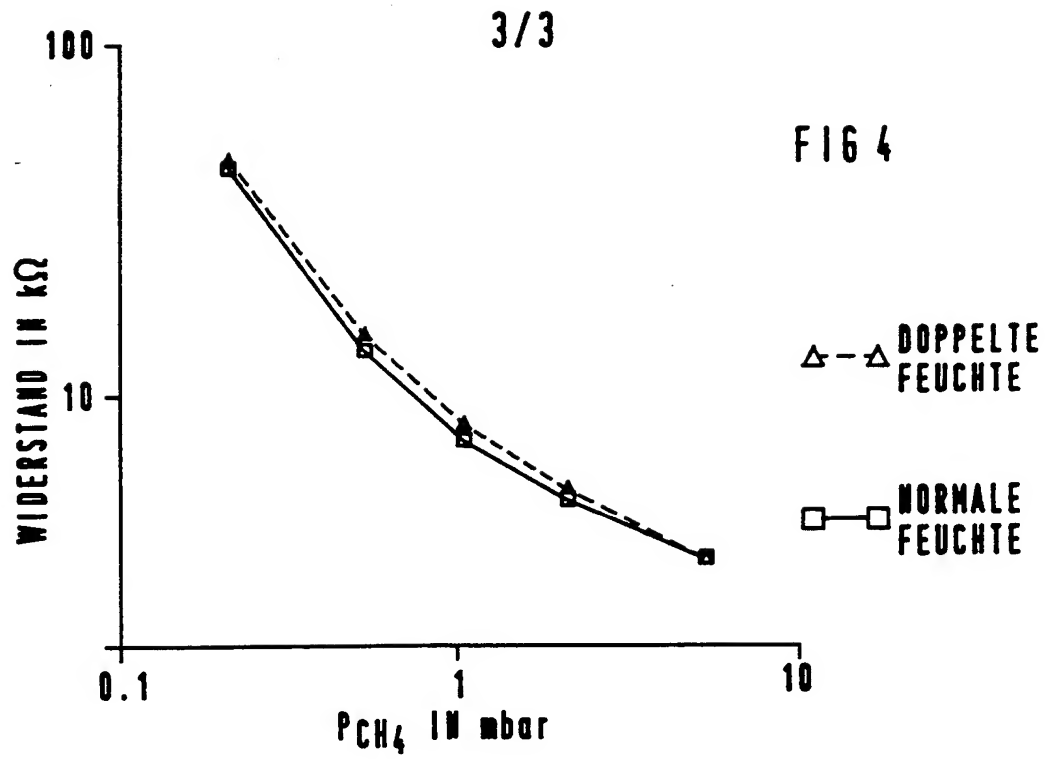
Patentansprüche

1. Verwendung eines eine Temperatur im Bereich von 700 bis 850°C aufweisenden Sensors auf der Basis eines sauerstoffempfindlichen halbleitenden Metalloxids zum Nachweis von Methan.
2. Verfahren zum Betrieb eines Gassensors, der zwei durch ein sauerstoffempfindliches, halbleitendes Metalloxid leitend miteinander verbundene Elektroden und ein Heizelement aufweist, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Metalloxid auf eine konstante Temperatur im Bereich von 700 bis 850°C aufgeheizt und dessen Widerstand, Leitfähigkeit oder relative Permeabilität gemessen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Metalloxid auf eine Temperatur von 775°C aufgeheizt wird.

1/3







INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No
PCT/DE 94/00360

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 G01N27/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB,A,2 112 525 (EMI LIMITED) 20 July 1983 see abstract; figure 1 ---	1
Y	EP,A,0 488 352 (MITSUI MINING COMPANY) 3 June 1992	1
A	see abstract see page 4, line 49 - line 50; figure 1 ---	3
A	FR,A,2 298 104 (NATIONAL RESEARCH DEVELOPMENT CORPORATION) 13 August 1976 see page 6, line 29 - line 33; claim 1; figure 3 -----	1,2

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 June 1994

Date of mailing of the international search report

30.06.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kempf, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...information on patent family members

International Application No

PCT/DE 94/00360

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-2112525	20-07-83	NONE	
EP-A-0488352	03-06-92	JP-A- 5072163	23-03-93
FR-A-2298104	13-08-76	GB-A- 1529461	18-10-78
		DE-A- 2601404	22-07-76
		JP-A- 51096393	24-08-76
		US-A- 4057996	15-11-77

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 94/00360A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 G01N27/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 5 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	GB,A,2 112 525 (EMI LIMITED) 20. Juli 1983 siehe Zusammenfassung; Abbildung 1 ---	1
Y	EP,A,0 488 352 (MITSUI MINING COMPANY) 3. Juni 1992	1
A	siehe Zusammenfassung siehe Seite 4, Zeile 49 - Zeile 50; Abbildung 1 ---	3
A	FR,A,2 298 104 (NATIONAL RESEARCH DEVELOPMENT CORPORATION) 13. August 1976 siehe Seite 6, Zeile 29 - Zeile 33; Anspruch 1; Abbildung 3 -----	1,2

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Juni 1994

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30.06.94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kempf, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 94/00360

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A-2112525	20-07-83	KEINE	
EP-A-0488352	03-06-92	JP-A- 5072163	23-03-93
FR-A-2298104	13-08-76	GB-A- 1529461	18-10-78
		DE-A- 2601404	22-07-76
		JP-A- 51096393	24-08-76
		US-A- 4057996	15-11-77